

4

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-204945

(43)Date of publication of application : 27.07.1992

(51)Int.Cl.

G03F 7/039  
G08L 79/08  
G03F 7/004  
G03F 7/022  
H01L 21/312

(21)Application number : 02-340306

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 30.11.1990

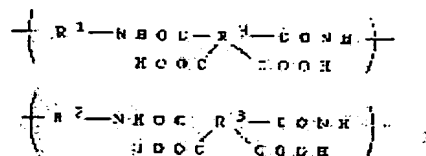
(72)Inventor : MATAKE SHIGERU  
OBA MASAYUKI  
HAYASE RUMIKO  
OYASATO NAOHIKO

## (54) PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a photosensitive resin compsn. having proper resolution and adhesion property by incorporating a polyamide acid having a copolymer structure containing a recurring unit of specified formula, oxygen generator and photosensitive agent.

CONSTITUTION: The resin compsn. contains a polyamide acid having a copolymer structure containing recurring units expressed formula I and II, oxygen generator and photosensitive agent. In the formulae, R1 is a bivalent org. group having at least one phenolic hydroxyl group, R2 is bivalent org. group having no phenolic hydroxyl group, and R3 is quadrivalent org. group. With this photosensitive resin compsn., the process of forming a pattern of polyimide film can be simplified in the production process of semiconductors. And this resin as a film has significant effect for resolution and adhesion property.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-204945

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>G 03 F 7/039  
C 08 L 79/08  
G 03 F 7/004

識別記号

L R B  
5 0 3

庁内整理番号

7124-2H  
8830-4J  
7124-2H※

⑭ 公開 平成4年(1992)7月27日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全22頁)

⑮ 発明の名称 感光性樹脂組成物

⑯ 特 願 平2-340306

⑰ 出 願 平2(1990)11月30日

⑱ 発 明 者 真 竹 茂 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合  
研究所内⑲ 発 明 者 大 場 正 幸 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合  
研究所内⑳ 発 明 者 早 瀬 留 美 子 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合  
研究所内㉑ 発 明 者 親 里 直 彦 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合  
研究所内

㉒ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

㉓ 代 理 人 弁 理 士 鈴 江 武 彦 外3名

最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

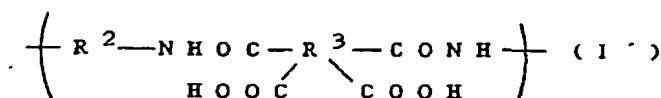
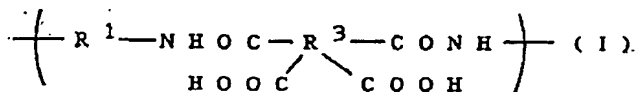
感光性樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1) (a) 下記一般式(I)で示される反復単位および下記一般式(I')で示される反復単位を含む共重合体構造を有するポリアミド酸と、

(b) 酸発生剤と、

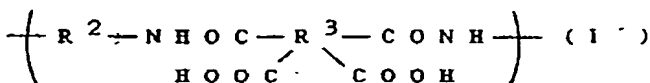
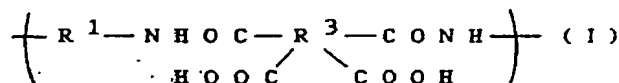
(c) 感光剤とを含有することを特徴とする、感光性樹脂組成物。

但し、R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>は夫々以下のものを示す。R<sup>1</sup>：少なくとも1個のフェノール性水酸基を有する二価の有機基R<sup>2</sup>：フェノール性水酸基を含まない二価の有機基R<sup>3</sup>：四価の有機基

(2) (a') 下記一般式(I)で示される反復単位と、下記一般式(I')で示される反復単位と、下記一般式(II)で示される反復単位と、下記一般式(II')で示される反復単位とを含む共重合体構造を有するポリアミド・アミド酸と、

(b) 酸発生剤と、

(c) 感光剤とを含有することを特徴とする、感光性樹脂組成物。





但し、 $R^1 \sim R^4$  は夫々以下のものを示す。

$R^1$  : 少なくとも1個のフェノール性水酸基を有する二価の有機基

$R^2$  : フェノール性水酸基を含まない二価の有機基

$R^3$  : 四価の有機基

$R^4$  : 二価の有機基

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔発明の目的〕

##### （産業上の利用分野）

本発明は、半導体装置における保護膜に使用されるポリイミド膜パターンを形成するための感光性樹脂組成物に関する。

##### （従来技術）

半導体装置において、デバイスを外部環境の影響から保護しその信頼性を高める目的で、デバイス表面上に保護膜を設ける処理がなされている。従来から、前記保護膜の材料として、一般的に二

りポリイミド樹脂が広く使用されている。

上記のようなポリイミド樹脂は、その前駆体であるポリアミド酸から簡易に膜形成されることが可能である。即ち、まず前記ポリアミド酸のワニス所定の表面に塗布し、これを加熱することによって膜として形成する。更に加熱処理を行い、前駆体ポリアミド酸を環化反応により硬化させ、ポリイミド膜を形成する。この方法は比較的低温での安定化処理を採用できるため、広く行われている。

一方、半導体デバイスにおいて、多層配線構造におけるスルーホール、および外部リードとの導通を行うためのパッド加工が必要とされている。従って、該半導体デバイス中に保護膜または層間絶縁膜として形成されたポリイミド膜には、パターンニングまたは穴の形成等の加工が必要とされる。通常、ポリイミド膜のパターンニングは、フォトリソグ使用したPEP(photo engraving process)によって行われる。即ち、半導体表面上に上記方法によりポリイミド膜を形成した後、

酸化ケイ素、窒化ケイ素、アルミナ等の無機材料が使用されている。例えば、汎用の樹脂封止型半導体装置は、該半導体基板上に前記無機材料を使用した保護膜が形成され、更にエポキシ樹脂組成物等によって封止された構造を有している。しかし、この場合エポキシ封止樹脂には水分を透過する性質があり、更に半導体素子ベレットの大型化に伴って、前記保護膜に封止樹脂と半導体基板との熱膨張係数の差異に基づいたクラックが発生し易い。このため、該半導体装置において、外部から水分が侵入し、アルミニウム等で形成されている配線パターンの腐食が発生する。

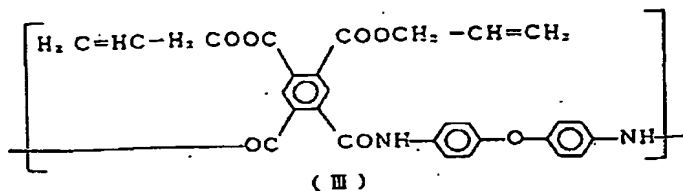
このような問題の対策として、前記無機材料によって形成された保護膜上に、更にポリイミド樹脂を使用した保護膜を形成する処方がなされている。ポリイミド樹脂は、絶縁性等の電気特性、耐放射線性、および耐熱性に優れるため、近年前記保護膜として広く用いられており、特に耐熱材料として有用である。また、半導体装置の多層配線構造における層間絶縁膜としても、前記特性によ

その表面上にフォトリソグ膜を設け、このフォトリソグ膜を露光・現像してレジストパターンを形成する。そして、このレジストパターンを耐エッチングマスクとして、下地のポリイミド膜の選択エッチングを行うことにより、所望のパターンを有するポリイミド保護膜または層間絶縁膜等を形成する。

しかし、上記のようなポリイミド膜パターン形成方法では、ポリイミド膜の形成と、パターン形成のためのPEPとを独立した二つの工程で行うことが必要となり、多段階工程による作業の煩雑化が生じている。

このような工程面での欠点を解消するために、PEPを使用せずにポリイミド膜のパターニングを可能にするポリイミド前駆体を含んだ樹脂組成物がこれまでに開示されている。

例えば、特開昭第49-115541号公報には、下記一般式(Ⅲ)で示される反復単位を有するポリアミド酸エステルが開示されている。



このポリアミド酸エステルは、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸の合成過程において通常使用されるテトラカルボン酸二無水物に代わり、光重合性を有する基をエステル結合により導入したジカルボキシジエステルの二塩素化物と、ジアミノ化合物とを反応させて得られるもので、露光部分が現像液に対して不溶化するネガ型の感光性能を有する。しかし、このポリアミド酸エステルでは、上記光重合性を有する基を含んだ化合物の合成プロセス、および当該ポリアミド酸エステルの合成プロセスが煩雑であり、更に、最終生成樹脂中に不純物として塩素イオンが含まれるという欠点がある。

この他、ネガ型の感光性樹脂組成物として、特公昭第59-52822号公報に、電磁波により二重化ま

イミド化されたポリマーにする必要がある。このポリマーの合成工程には、多大な時間が必要であるため、製造性が劣るという問題が生ずる。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は上記問題点に鑑みてなされたもので、その課題とするところは、上記従来の欠点を解決し、フォトリジストを別途使用することなく、微細で且つ解像性の高いポリイミド膜パターンを形成することができ、光照射に対する露光感度が優れた感光性樹脂組成物を提供することである。

本発明の更なる課題は、半導体装置における保護膜として、基板および封止樹脂との密着性および耐湿性が優れた前記ポリイミド膜パターンを形成することができる感光性樹脂組成物を提供することである。

[発明の構成]

(課題を解決するための手段)

本発明の第一の感光性樹脂組成物は、

(a) 下記一般式(1)で示される反復単位と、  
下記一般式(1')で示される反復単位を含む

たは重合可能な炭素-炭素二重結合とアミノ基を含む化合物を含有した耐熱性感光材料が記載されている。しかし、この感光材料は、樹脂封止型半導体装置において前記保護膜として使用された場合、半導体基板または封止樹脂との密着性が劣るため、該半導体装置の信頼性が損われるという問題を有する。

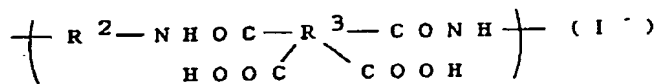
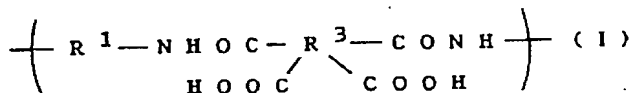
一方、露光部分が現像液に対して可溶化するポジ型の感光性能を有する化合物として、特開昭第62-145240号公報に、イソイミド構造を有する重合体が開示されている。しかし、この重合体は、耐熱性が低く、露光感度が小さいという欠点を有している。

また、特開昭第64-60630号公報には、芳香環に水酸基を有するジアミン化合物と酸無水物とから合成される溶媒可溶性イミドに、感光剤としてオキノンジアジド化合物を添加した組成物が開示されている。しかし、この組成物は、その前駆体であるポリアミド酸がアルカリ現像液に対して可溶であるため、ポジ型の感光性能を付与するために

共重合体構造を有するポリアミド酸と、

(b) 酸発生剤と、

(c) 感光剤とを含有することを特徴とする、感光性樹脂組成物である。



但し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は夫々以下のものを示す。

$\text{R}^1$  : 少なくとも1個のフェノール性水酸基を有する二価の有機基

$\text{R}^2$  : フェノール性水酸基を含まない二価の有機基

$\text{R}^3$  : 四価の有機基

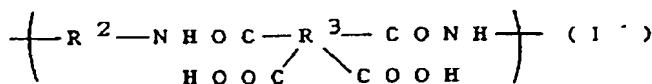
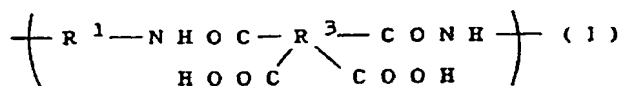
本発明の第二の感光性樹脂組成物は、

(a') 下記一般式(1)で示される反復単位

と、下記一般式(I')で示される反復単位と、  
下記一般式(II)で示される反復単位と、下記一般式(II')で示される反復単位とを含む共重合体構造を有するポリアミド・アミド酸と、

(b) 酸発生剤と、

(c) 感光剤とを含有することを特徴とする、  
感光性樹脂組成物である。



但し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は夫々以下のものを示す。

$\text{R}^1$  : 少なくとも1個のフェノール性水酸基を

発明の感光性樹脂組成物では、樹脂成分(a)および(a')におけるこれら反復単位中の有機基 $\text{R}^1$ が、少なくとも1個のフェノール性水酸基を有するという点で特徴的である。従って、まず本発明の感光性樹脂組成物における樹脂成分について説明する。

本発明の前記第一の感光性樹脂組成物における樹脂成分は、前記一般式(I)で示される反復単位および前記一般式(I')で示される反復単位を含む共重合体構造を有するポリアミド酸(a)である。このポリアミド酸(a)は、ポリイミドの前駆体であり、下記一般式(IV)で示されるフェノール性水酸基を有するジアミンと、下記一般式(IV')で示されるフェノール性水酸基を含まないジアミンと、下記一般式(V)で示されるテトラカルボン酸二無水物とを有機溶媒中において縮合反応させることによって合成される。



有する二価の有機基

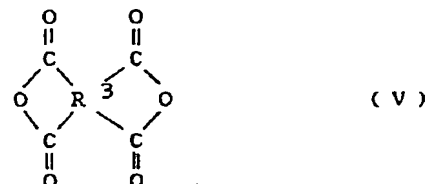
$\text{R}^2$  : フェノール性水酸基を含まない二価の有機基

$\text{R}^3$  : 四価の有機基

$\text{R}^4$  : 二価の有機基

以下、本発明の感光性樹脂組成物の詳細を説明する。

本発明の感光性樹脂組成物は、樹脂成分と、酸発生剤と、感光剤成分とを含有している。このうち、樹脂成分を除く成分は、前記第一および第二の感光性樹脂組成物において共通であるが、樹脂成分は異なる。即ち、前記第一の感光性樹脂組成物における樹脂成分はポリアミド酸(a)であり、また前記第二の感光性樹脂組成物における樹脂成分はポリアミド・アミド酸(a')である。前記ポリアミド酸(a)は一般式(I)で示される反復単位を、また前記ポリアミド・アミド酸(a')は一般式(I')で示される反復単位および一般式(II)で示される反復単位を夫々含んでいる。本



但し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は夫々以下のものを示す。

$\text{R}^1$  : 少なくとも1個のフェノール性水酸基を有する二価の有機基

$\text{R}^2$  : フェノール性水酸基を含まない二価の有機基

$\text{R}^3$  : 四価の有機基

前記フェノール性水酸基を有するジアミン(IV)としては、特に限定されるものではないが、例えば、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、2,2'-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル

ル)ヘキサフロロプロパン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフロロプロパン、2-(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)-2-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフロロプロパン、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,6-ジアミノフェノール、2,4-ジアミノフェノール、3,5-ジアミノフェノール、3-ヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、4-ヒドロキシ-3,3'-ジアミノビフェニル、2-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-2-(3-アミノフェニル)ヘキサフロロプロパン、3-ヒドロキシ-4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3-ヒドロキシ-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3-ヒドロキシ-4,4'-ジ

アミノフェノキシ)ベンゼン、4-メチル-2,4-ビス(4-アミノフェニル)-1-ペンテン、4-メチル-2,4-ビス(4-アミノフェニル)-2-ペンテン、1,4-ビス( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチル-4-アミノベンジル)ベンゼン、イミノ-ジ-p-フェニレンジアミン、1,5-ジアミノナフタレン、2,6-ジアミノナフタレン、4-メチル-2,4-ビス(4-アミノフェニル)ペンタン、5(または6)-アミノ-1-(4-アミノフェニル)-1,3,3-トリメチルインダン、ビス(p-アミノフェニル)ホスフィンオキシド、4,4'-ジアミノアゾベンゼン、4,4'-ジアミノジフェニル尿素、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフロロプロパン、2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ベンゾフェノン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、4,4'-ビス[4-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチル-4-アミノベンジル)フェノキシ]ベンゾフェノン、4,4'-ビス[4-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチル-4-アミ

アミノジフェニルメタン)からなる群より選ばれた少なくとも一種のジアミンが使用され得る。

前記フェノール性水酸基を含まないジアミン(IV')としては、特に限定されるものではないが、例えば、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、2,4-トリレンジアミン、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,3'-ジアミノジフェニルケトン、4,4'-ジアミノジフェニルケトン、3,4'-ジアミノジフェニルケトン、2,2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフロロプロパン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-

ノベンジル)フェノキシ)ジフェニルスルホン、ビス(4-アミノフェニル)ジメチルシラン、ビス(4-アミノフェニル)テトラメチルシロキサン等の芳香族ジアミン、これら芳香族ジアミンの芳香核の水素原子が、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、メチル基、メトキシ基、シアノ基、フェニル基からなる群より選ばれた少なくとも一種の置換基によって置換された化合物、ジメチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、1,2-ビス(3'-アミノプロポキシ)エタン、

$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ 、1,3-ジアミノシクロヘキサン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1,4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルイソプロパン、1,4-キシリレンジアミン、2,6-ジアミノピリジン、2,6-ジアミノ-8-トリア

ジン、ビス(γ-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、1,4-ビス(γ-アミノプロピルジメチルシリル)ベンゼン、ビス(4-アミノブチル)テトラメチルジシロキサン、ビス(γ-アミノプロピル)テトラフェニルジシロキサンからなる群より選ばれた少なくとも一種のジアミンが使用され得る。

前記フェノール性水酸基を有するジアミン(IV)の使用量は、本発明の感光性樹脂組成物の合成に使用される全ジアミン量の50モル%以上であることが望ましい。この理由は、該ジアミン(IV)の使用量が全ジアミン量の50モル%未満であると、最終的な感光性樹脂組成物に、十分な感光性能が付与されないためである。

前記テトラカルボン酸二無水物(V)としては、特に限定されるものではないが、例えば、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(3,4-ジ

カルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、2,2-ビス(3',4'-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2,2-ビス(3',4'-ジカルボキシフェニル)ヘキサフロロプロパン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)テトラメチルジシロキサン二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物からなる群より選ばれた少なくとも一種の化合物が使用され得る。

前記ポリアミド酸(a)を合成する重縮合反応において、ジアミン総配合量(フェノール性水酸基を有するジアミン(IV)およびフェノール性水テトラカルボン酸二無水物(V)の配合量との比率は、モル比で0.9~1.1:1の範囲にすることが望ましい。

以上の各原料によるポリアミド酸(a)を合成

する重縮合反応において、フェノール性水酸基を有するジアミン(IV)およびテトラカルボン酸二無水物(V)の反応によって、前記反復単位(I)が形成され、フェノール性水酸基を含まないジアミン(IV')およびテトラカルボン酸二無水物(V)の反応によって、前記反復単位(I')が形成される。このとき、使用されるフェノール性水酸基を有するジアミン(IV)フェノール性水酸基を含まないジアミン(IV')、およびテトラカルボン酸二無水物(V)が夫々多種類に亘る場合、形成される前記反復単位(I)および(I')も、夫々多種類のものが形成され得る。

また、前記重縮合反応で合成されたポリアミド酸(a)において、前記反復単位(I)および(I')によって形成される共重合体構造に関しては、ランダム共重合体、ブロック共重合体、または両者が併用された共重合体の何れの構造をもとることが可能である。

前記ポリアミド酸(a)を合成する重縮合反応に使用される有機溶媒としては、例えば、N,N-ジ

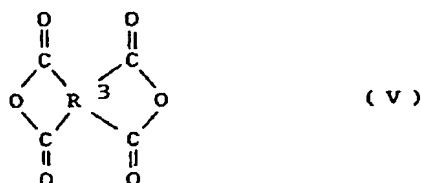
メチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-ε-カプロラクタム、γ-ブチロラクトン、スルホラン、N,N,N',N'-テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、ジオキサン等が挙げられる。また、該重縮合反応の条件は、一般的に、反応温度-20~100℃、反応時間10分~20時間の範囲で調整される。

以上のように、本発明の第一の感光性樹脂組成物における樹脂成分のポリアミド酸(a)は、水分子の脱離による重縮合反応といった簡易なプロセスによって合成され得る。この結果、得られた感光性樹脂組成物において残存不純物の含有が低減される点で好ましい。

本発明の前記第二の感光性樹脂組成物における樹脂成分は、前記一般式(I)で示される反復単位と、前記一般式(I')で示される反復単位と、前記一般式(II)で示される反復単位と、前記一般式(II')で示される反復単位とを含む共重合体構造を有するポリアミド・アミド酸(a')であ



る。このポリアミド酸(a')は、ポリイミド・ポリベンズオキサゾール共重合体の前駆体であり、下記一般式(IV)で示されるフェノール性水酸基を有するジアミンと、下記一般式(IV')で示されるフェノール性水酸基を含まないジアミンと、下記一般式(V)で示されるテトラカルボン酸二無水物と、下記一般式(VI)で示されるジカルボン酸ジクロリドとを有機溶媒中において重縮合反応させることによって合成される。



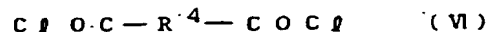
樹脂組成物の合成に使用される全ジアミン量の50モル%以上であることが望ましい。

また、前記ジカルボン酸ジクロリド(VI)としては、特に限定されるものではないが、テレフタル酸ジクロリド、イソフタル酸ジクロリド、ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸ジクロリド、ジフェニルスルホン-4,4'-ジカルボン酸ジクロリド、ビフェニル-4,4'-ジカルボン酸ジクロリド、ナフタレン-2,8-ジカルボン酸ジクロリド、ピリジン-2,5-ジカルボン酸ジクロリド、チオフェン-2,5-ジカルボン酸ジクロリドからなる群より選ばれた少なくとも一種の化合物が使用され得る。

前記ポリアミド・アミド酸(a')を合成する重縮合反応において、ジアミン総配合量(前記フェノール性水酸基を有するジアミン(IV)および前記フェノール性水酸基を含まないジアミン

(IV')の合計量)は、テトラカルボン酸二無水物(V)およびジカルボン酸ジクロリド(VI)の合計量に対し等モル量であることが望ましい。

以上の各原料によるポリアミド・アミド酸



但し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は夫々以下のものを示す。

$\text{R}^1$  : 少なくとも1個のフェノール性水酸基を有する二価の有機基

$\text{R}^2$  : フェノール性水酸基を含まない二価の有機基

$\text{R}^3$  : 四価の有機基

$\text{R}^4$  : 二価の有機基

前記ポリアミド・アミド酸(a')の合成において、該フェノール性水酸基を有するジアミン(IV)、該フェノール性水酸基を含まないジアミン(IV')、および該テトラカルボン酸二無水物(V)としては、夫々、前記ポリアミド酸(a)の合成に使用されるものと同様の化合物が使用され得る。このとき、ジアミン(IV)および(IV')の配合比率に関しても、前記ポリアミド酸(a)の合成の場合と同様に、フェノール性水酸基を有するジアミン(IV)の使用量が、本発明の感光性

(a')を合成する重縮合反応において、フェノール性水酸基を有するジアミン(IV)およびテトラカルボン酸二無水物(V)の反応によって前記反復単位(I)が、フェノール性水酸基を含まないジアミン(IV')およびテトラカルボン酸二無水物(V)の反応によって前記反復単位(I')が、フェノール性水酸基を有するジアミン(IV)およびジカルボン酸ジクロリド(VI)の反応によって前記反復単位(II)が、フェノール性水酸基を有するジアミン(IV)、フェノール性水酸基を含まないジアミン(IV')、テトラカルボン酸二無水物(V)、およびジカルボン酸ジクロリド(VI)が夫々多種類に亘る場合、形成される前記反復単位(I)、(I')、(II)および(II')も、夫々多種類のものが形成され得る。

また、前記重縮合反応で合成されたポリアミド

・アミド酸(a')において、前記反復単位(I)(I')、(II)、および(II')によって形成される共重合体構造に関しては、ランダム共重合体、ブロック共重合体、または両者が併用された共重合体の何れの構造をもとることが可能である。但し、当該ポリアミド・アミド酸(a')において、前記アミド酸反復単位(I)および(I')の総含有率は、0.1~99.9モル%、好ましくは、1.0~90モル%、より好ましくは20~85モル%である。これは、該含有率が、0.1モル%未満であると、最終的に生成される感光性樹脂組成物の感光特性が劣る傾向があり、また99.9モル%を超えると、ポリマーの高分子量化が困難となり良好な性能を有する保護膜の形成ができなくなるためである。

前記ポリアミド・アミド酸(a')を合成する重縮合反応に使用される有機溶媒としては、前記ポリアミド酸(a)の合成に使用されたものと同様の有機溶媒が使用され得る。また、前記ポリアミド・アミド酸(a')の合成における反応条件

も、前記ポリアミド酸(a)の合成と同様の反応条件が使用される。

また、前記ポリアミド・アミド酸(a')を合成する重縮合反応のうち、フェノール性水酸基を有するジアミン(IV)とジカルボン酸ジクロリド(VI)との反応、およびフェノール性水酸基を含まないジアミン(IV')とジカルボン酸ジクロリド(VI)との反応において、副生成物として塩酸が生じる。このため当該重縮合反応では、この塩酸を捕捉するために、該塩酸と当量ないし20モル%過剰量の酸化アルキレンが使用される。該酸化アルキレンとしては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、イソブチレンオキシド等が使用され得る。

以上のように合成される本発明の第二の感光性樹脂組成物は、その樹脂成分におけるポリアミド・アミド酸(a')が、分子中に前記反復単位(II)および(II')のようなポリアミド単位が含有されるため、当該樹脂成分の分子量がより増大している。このため、最終的に得られるポリイ

ミド・ポリベンズオキサゾール共重合体膜の耐熱性、および半導体装置における密着性が向上される点で好ましい。

次に、本発明の感光性樹脂組成物の酸発生剤(b)について説明する。この酸発生剤(b)は、常態で、本発明の前記第一の感光性樹脂組成物において樹脂成分である前記ポリアミド酸(a)、または前記第二の感光性樹脂組成物において樹脂成分であるポリアミド・アミド酸(a')のアルカリ溶解性を夫々抑制し、光照射により酸を発生する性質を有する。

本発明に使用される酸発生剤(b)には、前記第一および第二の感光性樹脂組成物に関して共通に、各種公知の化合物および混合物が使用され得る。具体的には、ジアソニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩等のオニウム塩(何れも例えば $\text{SbF}_5^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 等をカウンターイオンとするもの)、有機ハロゲン化合物、p-キノンジアジド化合物等が挙げられる。

前記ジアソニウム塩としては、例えば、ベンゼンジアソニウム、p-クロロベンゼンジアソニウム、p-プロモベンゼンジアソニウム、o-、m-、もしくはp-メチルベンゼンジアソニウム、p-メトキシベンゼンジアソニウム、p-ジメチルアミノベンゼンジアソニウムの塩、即ち、六フッ化ヒ素塩、四フッ化ホウ素塩、六フッ化リン酸塩、その他、ベンゼンジアソニウムバタトルエンスルホネート、4-(ジ-n-ピロビルアミノ)-ベンゼンジアソニウムテトラフロロボレート、4-p-トリルメルカプト-2,5-ジエトキシベンゼンジアソニウムヘキサフロロホスフェート、ジフェニルアミン-4-ジアソニウムサルフェート等が使用され得る。

前記オニウム塩としては、例えば、ジフェニルヨードニウムトリフロロメタンスルホネート、ビス(1-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフロロメタンスルホネート、p-ビス(p-1-ブチルフェニル)ジフェニルヨードニウムトリフロロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフロロメタンスルホネート、トリ(1-ブチルフェニル)

スルホニウムトリフロロメタンスルホネート、特開昭第50-36209号、同第54-74728号、同第55-24113号、同第55-77742号、同第58-17345号、同第60-3626号、同第60-138539号、同第63-250642号各公報記載の例示化合物等が使用され得る。

前記有機ハロゲン化合物としては、例えば、4-メチル-6-トリクロロメチル-2-ピロン、4-(3,4,5-トリメトキシ-スチリル)-6-トリクロロメチル-2-ピロン、4-(4-メトキシ-スチリル)-6-(3,3,3-トリクロロ-プロペニル)-2-ピロン、2-トリクロロメチル-ベンズイミダゾール、2-トリプロモメチル-キノロン、2,4-ジメチル-1-トリプロモアセチル-ベンゼン、4-ジプロモアセチル-安息香酸、1,4-ビス-ジプロモメチル-s-トリアジン、2-(6-メトキシ-ナフチル-2-イル)-4,6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(ナフチル-1-イル)-4,6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(ナフチル-2-イル)-4,6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(4-エトキシエチル-ナフチル-1-イル)-4,6-ビス-

トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(ベンゾピラニ-3-イル)-4,6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(4-メトキシ-アントラシ-1-イル)-4,6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、2-(フェナンチ-9-イル)-4,6-ビス-トリクロロメチル-s-トリアジン、米国特許第3515552号、同第3536489号、同第3779778号、西独特許公開公報第2243621号各公報に記載の化合物等が使用され得る。

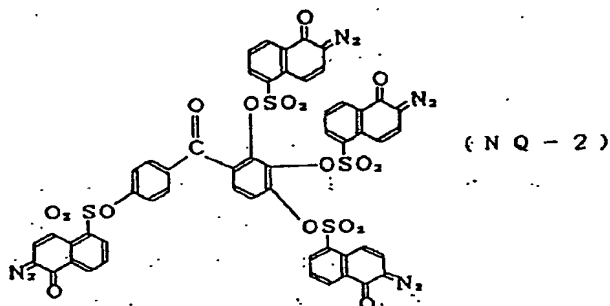
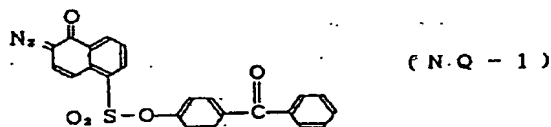
前記p-キノンジアジド化合物としては、例えば、2,6-ジメチル-p-キノンジアジド、2,6-ジ-tert-ブチル-p-キノンジアジド等が使用され得る。

次に、本発明の感光性樹脂組成物の感光剤成分(c)について説明する。本発明に使用される感光剤成分(c)には、前記第一および第二の感光性樹脂組成物に関して共通に、例えば、各種公知のo-キノンジアジド化合物が使用され得る。

該o-キノンジアジド化合物としては、例えば、米国特許第2766118号、同第2767092号、同第2772972号、同第2859112号、同第2907665号、同

第3046110号、同第3046111号、同第3046115号、同第3647443号各公報に記載の化合物等が使用され得る。

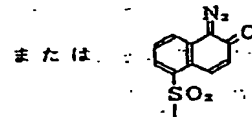
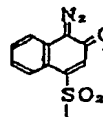
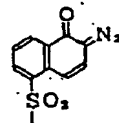
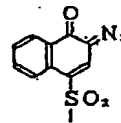
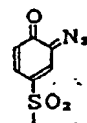
また、該o-キノンジアジド化合物として、例えば、以下の化合物(NQ-1)、(NQ-2)、および下記一般式(VI)で示される化合物が使用され得る。



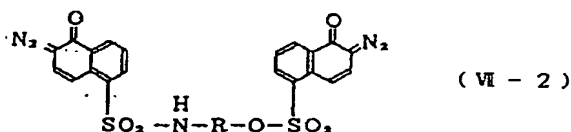
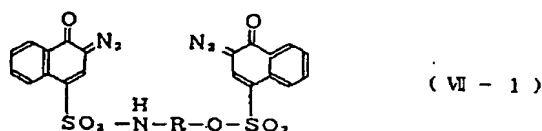
但し、上記AおよびDは夫々以下のものを示す。

A: 二価の有機基

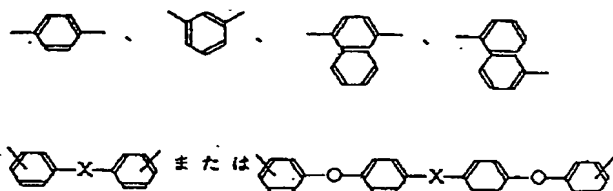
D:



上記一般式(VI)で示されるo-キノンジアジド化合物のうち、下記一般式(VI-1)または(VI-2)で示される1,2-ナフトキノンジ-2-ジアジド-4-(または-5-)スルホン酸のアミドエステル化合物が特に望ましい。



但し、Rは、



を示す。

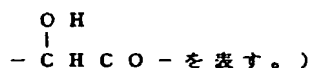
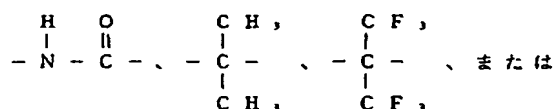
(上記R中の各芳香核の水素原子は、アルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基で置換されたもので

物としては、例えば、米国特許第44991628号記載のポリ-*t*-ブチルビニルベンゾール、ポリ-*t*-ブトキシカルボニルオキシステレン、これに対応する $\alpha$ -メチルスチレン重合体；米国特許第4603101号記載のポリ-*t*-ブトキシステレン、ポリ-*t*-ブトキシ- $\alpha$ -メチルスチレン；*t*-ブチルエステル基またはベンジルエステル基を有するポリアクリレート、上記酸不安定基を主鎖中または主鎖に対応する側基として有する重合体；*t*-ブトキシカルボニルオキシ基等のカーボネート側基やトリメチルシリルエーテル側基を有する芳香族重合体；後掲の第A表に示す化合物(D-1)～(D-42)が使用され得る。

以上の他、本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じて、塗膜改質剤として界面活性剤やシランカップリング剤、また反射防止剤として染料等の各種添加剤が夫々配合され得る。

本発明の感光性樹脂組成物は、上記した樹脂成分と、酸発生剤成分と、感光剤成分と、必要に応じて酸により分解する置換基を有する有機化合物

もよく、上記R中のXは、直接結合、-O-、-CH<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>-, -CO-,



本発明の感光性樹脂組成物は、前記各成分(a)または(a')～(c)に加え、必要に応じて酸により分解する置換基を有する有機化合物を含んだ溶解抑制剤を含有してもよい。この溶解抑制剤は、本発明の前記第一の感光性樹脂組成物において樹脂成分である前記ポリアミド酸(a)、または前記第二の感光性樹脂組成物において樹脂成分であるポリアミド・アミド酸(a')のアルカリ溶解性を夫々抑制するものである。ここで酸とは、前記酸発生剤(b)が光照射により発生する酸に相当する。

前記酸により分解する置換基を有する有機化合物

組合んだ溶解抑制剤と、その他の添加剤とを有機溶媒に溶解させることによってワニスの形で調製される。

本発明の感光性樹脂組成物の調製において、前記樹脂成分(ポリアミド酸(a)またはポリアミド・アミド酸(a'))の配合量は次のように調節される。即ち、前記ワニスにおいて、ポリマー(樹脂成分)濃度5～40重量%に調節されることが望ましい。

前記本発明の感光性樹脂組成物の調製において、前記酸発生剤(b)の配合量は、次のように調節される。即ち、前記第一の感光性樹脂組成物または前記第二の感光性樹脂組成物の何れの場合においても、感光性樹脂組成物の固形分全重量に対して、0.01～40重量%、より好ましくは0.1～30重量%の範囲に調節される。この理由は、前記酸発生剤(b)の配合量が0.01重量%未満であると、前述した本発明の感光性樹脂組成物の樹脂成分に対するアルカリ溶解性の抑制効果が不十分であり、一方、30重量%を超えると、得られた感光性樹脂

成物の塗布性が悪化し、均一な膜厚の塗膜を形成することが困難になるためである。

前記本発明の感光性樹脂組成物の調製において、前記感光剤(c)の配合量は、次のように調節される。即ち、前記第一の感光性樹脂組成物または前記第二の感光性樹脂組成物の何れの場合においても、感光性樹脂組成物の固形分全重量に対して、1~40重量%、より好ましくは3~25重量%の範囲に調節される。この理由は、前記感光剤(c)の配合量が前記範囲を外れると、得られた感光性樹脂組成物に十分な感光性能が付与されないためである。

また、前記本発明の感光性樹脂組成物の調製において、調製される感光性樹脂組成物が、前記酸により分解する置換基を有する有機化合物を含んだ溶解抑制剤を含有する場合、該溶解抑制剤の配合量は次のように調節される。即ち、前記第一の感光性樹脂組成物の場合その樹脂成分である前記ポリアミド酸100重量部、または前記第二の感光性樹脂組成物の場合その樹脂成分であるポリアミ

ド・アミド酸100重量部に対して、0.5~200重量部、好ましくは1~100重量部の範囲に調節される。この理由は、該配合比率が0.5重量部未満であると、得られた感光性樹脂組成物に十分な現像性能が付与されず、一方、該配合比率が200重量部を超えると、得られた感光性樹脂組成物の塗布性が悪化し、均一な膜厚の塗膜を形成することが困難になるためである。

前記本発明の感光性樹脂組成物ワニスの調製において、使用される有機溶媒としては、前記ポリアミド酸(a)または前記ポリアミド・アミド酸(a')の合成に使用される有機溶媒、ケトン系溶媒(シクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケトン等)、セロソルブ系溶媒(メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート等)、エステル系溶媒(酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル等)等が、単独または混合物の形で使用され得る。

#### (作用)

以下に、本発明の感光性樹脂組成物の作用を、該組成物を用いた半導体装置等における保護膜または層間絶縁膜のパターン形成工程に沿って説明する。尚、この作用説明は、特に記述がない限り、本発明の第一および第二の感光性樹脂組成物について共通である。

また、以下の作用説明は本発明の理解を容易にする目的で記載されており、その中には不確定な仮説も含まれている。従って、本発明は以下の説明に含まれる個々の理論または機構によって限定されるものではない。

まず、第一段階として、上記方法に従って本発明の感光性樹脂組成物をワニスとして調製する。

この時点において、本発明の前記第一の感光性樹脂組成物では、前記感光剤(c)のo-キノンジアジド化合物(o-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル)が、樹脂成分のポリアミド酸(a)の反復単位(I)に含まれるR<sup>1</sup>中のフェノール性水酸基と相互反応している。この反応により、

該ポリアミド酸(a)の反復単位(I)に含まれるカルボキシル基-COOHの機能が阻害される。従って、当該感光性樹脂組成物は、組成物全体としての酸としての機能が低下し、アルカリ溶解性が抑制されている。更に、前記酸発生剤(b)も樹脂成分のポリアミド酸(a)に対して、アルカリ溶解性を抑制する作用を奏する。

また、本発明の前記第二の感光性樹脂組成物では、前記感光剤(c)のo-キノンジアジド化合物(o-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル)が、樹脂成分のポリアミド・アミド酸(a')の反復単位(I)および(II)に含まれるR<sup>1</sup>中のフェノール性水酸基に対して反応している。この反応により、上記同様に、該ポリアミド・アミド酸(a')の反復単位(I)および(II)に含まれるカルボキシル基-COOHの機能が阻害される。従って、当該感光性樹脂組成物は、組成物全体としての酸としての機能が低下し、アルカリ溶解性が抑制されている。更に、前記酸発生剤(b)も樹脂成分のポリアミド・アミド酸(a')に対

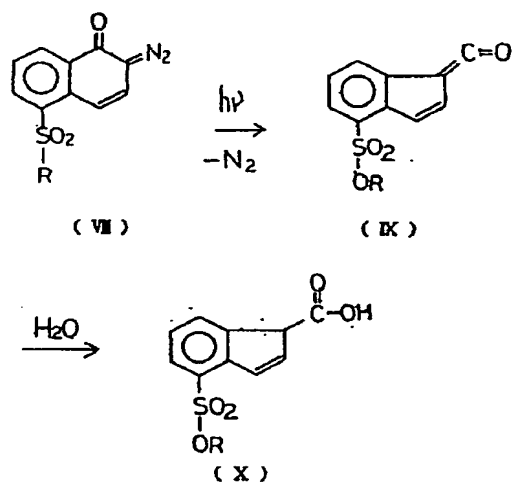
して、アルカリ溶解性を抑制する作用を奏する。

次に、第二段階として、前記感光性樹脂組成物ワニスを、濾過等によって組成物中の微細な混入物を除去した後、回転塗布法、ディッピング法、スクリーン印刷法等により、基板上に塗布する。更に、これを乾燥することによって、本発明の感光性樹脂組成物層を形成する。ここで使用される基板としては、例えば、シリコンウェハ、GaAsやAlGaAs等のⅢ族-Ⅴ族化合物半導体ウェハ、表面に各種の絶縁膜、電極、配線が形成されたウェハ、プリント配線基板等の電子部品や半導体装置に使用される基板等が挙げられる。

次に、第三段階として、前記感光性樹脂組成物層をプレキユア後、当該層表面上に対して、所望のマスクパターンを介して、選択的にエネルギー線を照射する。該エネルギー線としては、可視光線、紫外線、エキシマレーザ（例えば、XeF(波長 351nm)、KrF(波長 248nm)、ArF(波長 193nm)）等のdeep UV、X線、電子ビーム等が使用される。ここで、電子ビームに関しては、前記マスクパタ

ーンを使用せず、ビームを走査することによってパターン露光することが可能である。

上記エネルギー線が照射された際、本発明の感光性樹脂組成物層の露光部分では、前記酸発生剤(b)が、光照射により酸を発生する。また、該露光部分の分枝末端において、前記感光剤(c)のo-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル部分(VII)は、光化学反応および系中の水分によって、ケテン(IX)を経て、カルボン酸(X)に変化する。以下に、上記反応の進行を示す。



続いて、第四段階として、前記露光後の感光性樹脂組成物に対して、アルカリ水溶液を使用した浸漬法、スプレー法等により現像処理を行う。このアルカリ現像液としては、例えば、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液、水酸化トリメチルヒドロキシエチルアンモニウム水溶液等の4級アンモニウム塩水溶液、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の無機アルカリ水溶

液が使用され得る。これら現像液は、通常濃度15重量%以下で使用される。

ここで、当該感光性樹脂組成物の非露光部分では、上述したように前記光照射により酸発生剤(b)および前記感光剤(c)のo-ナフトキノンジアジドが、アルカリ水溶液に対して溶解抑制剤として働く。このため、該感光性樹脂組成物の非露光部分はアルカリ現像液に対して溶解しにくくなっている。

一方、当該感光性樹脂組成物の露光部分では、その分枝末端において、前記酸発生剤(b)が酸を発生し、また上述したo-ナフトキノンジアジドの光反応により前記カルボン酸(X)が生じている。これら酸が、前記アルカリ現像液中のアルカリ金属イオンまたはアンモニウムイオン等と反応し、塩を形成して、露光部分を溶解する。従って、この現像処理によって前記感光性樹脂組成物層の非露光部分のみが残存する。即ち、本発明の感光性樹脂組成物は、その露光部分が現像液に対して可溶化するポジ型感光材料としての機能を奏する。

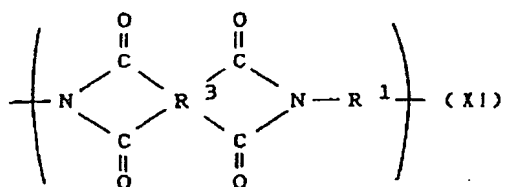
このようにして、本発明の感光性樹脂組成物により、所望のレリーフパターンが形成される。

本発明の感光性樹脂組成物では、前述したように、前記酸により分解する置換基を有する有機化合物を含んだ溶解抑制剤を含有させる場合がある。この溶解抑制剤は、上記した現像処理において、該感光性樹脂組成物の非露光部分では、アルカリ現像液に対する溶解性を更に抑制する。一方、該感光性樹脂組成物の露光部分において、当該溶解抑制剤は、前記酸発生剤(b)が光照射によって発生した酸の働きで分解するため、前記アルカリ現像液に対する溶解抑制作用を失う。このため、本発明の感光性樹脂組成物が当該溶解抑制剤を含有する場合、前述の酸発生剤(b)および感光剤(c)の作用に加えて、前記非露光部分では現像液に対する非溶解性が助長される。また、前記露光部分では現像液に対する溶解性が助長される。即ち、該感光性樹脂組成物の前記露光部分および前記非露光部分の現像液に対する溶解度差が、より大きくなる。従って、本発明の感光性樹脂組成

物には、必要に応じて上記のように溶解抑制剤を含有させることが好ましい。

尚、上記の現像処理工程後、現像液残渣を除去する目的で、水、アルコール、アセトン等を使用してリンス処理を施し、引き続きベーキング等の処理をしてもよい。

次に、第五段階として、上記のように現像処理された所定のパターンを有する感光性樹脂組成物層を、100～400℃、望ましくは250℃以下で加熱処理する。この処理によって、本発明の感光性樹脂組成物の樹脂成分中の反復単位(1)および(1')において、アミド酸の閉環が起こる。こうして、所定のパターンを有する下記一般式(XI)で示される反復単位を含む、ポリイミド膜(第一の感光性樹脂組成物の場合)またはポリイミド・ポリベンズオキサゾール共重合体膜(第二の感光性樹脂組成物の場合)が形成される。



(R<sup>1</sup>の箇所がR<sup>2</sup>の場合もある)

以上の方法に従って表面上に前記ポリイミド膜が形成された半導体基板を、常法に従ってエポキシ樹脂等の封止樹脂を使用して封止する等の加工を施すことにより、樹脂封止型半導体装置が製造される。

このような半導体装置において、前記パターン化されたポリイミド膜は、優れた電気絶縁性、耐放射線性、耐熱性、および密着性を有するため、保護膜または層間絶縁膜として好適に機能する。

このように、本発明の感光性樹脂組成物は、ポジ型フォトリソグレイとして、および半導体装置等の保護膜用または層間絶縁膜用ポリイミド膜としての二つの機能を奏する。従って、本発明の感光性樹脂組成物を使用すれば、半導体装置等の保護

膜または層間絶縁膜の形成において、パターン形成のフォトリソグレイプロセス、および膜形成の二工程を、半導体基板上で一物質の塗布および各処理によって連続的に行うことが可能となる。こうして、前記工程の簡略化が達成される。

#### (実施例)

以下、本発明による感光性樹脂組成物の実施例を詳細に説明する。

尚、下記実施例および下記比較例において使用する各種化合物(酸発生剤b-1およびb-2、感光剤c-1およびc-2、溶解抑制剤d-1およびd-2)の内容を後掲の第B表に示す。

#### 合成例1

(ポリアミド酸樹脂ワニスAの調製)

攪拌棒、温度計、滴下ロートを装備した反応フラスコ内に、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物16.110g(0.05モル)と、ピロメリット酸二無水物10.906g(0.05モル)と、N-メチル-2-ピロリドン100gとを仕込み、十分に攪拌しながら0℃まで冷却した。続いて、この

懸濁液を 0℃に保持し、該液中に、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフロプロパン 35.795g (0.095 モル) およびビス(γ-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン

1.234g をN-メチル-2-ピロリドン 150g に溶解した溶液を、滴下ロートを使用して徐々に滴下した。滴下終了後、該反応溶液を 0~10℃に保持しながら 6時間攪拌し、本発明の第一の感光性樹脂組成物の樹脂成分であるポリアミド酸樹脂を樹脂ワニスの形で得た。これをポリアミド酸樹脂ワニス A とする。

#### 合成例 2

(ポリアミド酸樹脂ワニス B の調製)

3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 32.22g (0.10モル)と、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニル 17.297g (0.08モル)と、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル 3.203g (0.016モル)と、ビス(γ-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン 0.994 (0.004モル)と、N-メチル-2-ピロリドン 210g とを

g とを夫々加え、充分に攪拌した。次いで、該反応溶液を穴径 0.5μm のメンブランフィルターで加圧濾過し、本発明の第一の感光性樹脂組成物に対する比較例の樹脂組成物を調製した。

#### 比較例 2

前記合成例 1 で調製したポリアミド酸樹脂ワニス A 30g に、溶解抑制剤 d-1 0.6g と、感光剤 c-1 1.2g と、N-メチル-2-ピロリドン 6g とを夫々加え、充分に攪拌した。次いで、該反応溶液を穴径 0.5μm のメンブランフィルターで加圧濾過し、本発明の第一の感光性樹脂組成物に対する比較例の樹脂組成物を調製した。

以上のように調製された本発明の第一の感光性樹脂組成物について、以下①~③に記す特性試験を行った。

#### ①パターン加工性試験(解像性評価)

実施例 1~8 の感光性樹脂組成物、および比較例 1~2 の樹脂組成物の各ワニスを、径 5 インチのシリコンウェハ上に膜厚 4μm となるようにスピンコートし、これを 90℃で 20 分間乾燥させた。

用し、前記合成例 1 と同様の方法に従って、本発明の第一の感光性樹脂組成物の樹脂成分であるポリアミド酸樹脂を樹脂ワニスの形で得た。これを、ポリアミド酸樹脂ワニス B とする。

#### 実施例 1

前記合成例 1 で調製したポリアミド酸樹脂ワニス A 50g に、溶解抑制剤 d-1 1.0g を、酸発生剤 b-1 2.0g を、感光剤 c-1 2.0g を、N-メチル-2-ピロリドン 10g を夫々加え、充分に攪拌した。次いで、該反応溶液を穴径 0.5μm のメンブランフィルターで加圧濾過し、本発明の第一の感光性樹脂組成物を調製した。

#### 実施例 2~8

後掲の第 1 表に示す原料組成で、前記実施例 1 と同様の方法に従って、本発明の第一の感光性樹脂組成物を調製した。

#### 比較例 1

前記合成例 1 で調製したポリアミド酸樹脂ワニス A 30g に、溶解抑制剤 d-1 0.6g と、酸発生剤 b-1 1.2g と、N-メチル-2-ピロリドン 6

次に、露光装置 (PLA-501F: キヤノン社製) を使用して、前記塗膜上に、所定のパターンを有するマスクを介して、紫外線 (405 nm, 11.0mW/cm<sup>2</sup>) を 40 秒間照射した。この後、該シリコンウェハを、アルカリ現像液 (水酸化テトラメチルアンモニウム 3% 水溶液) 中に 60 秒間浸漬させることによって現像処理を行い、パターンを形成を行った。

この結果、実施例 1~8 の感光性樹脂組成物については、その非露光部がほとんど現像液によって浸蝕されることなく、良好なパターンを形成していた。これに対し、比較例 1~2 の樹脂組成物については、その露光部および非露光部の全ての部分が現像液によって溶解した。

更に、実施例 1~8 の感光性樹脂組成物については、90℃で 30 分間、150℃で 30 分間、250℃で 30 分間、320℃で 30 分間の加熱処理を行った。その結果、何れの実施例においても加熱前に形成されていたパターンの乱れはなく、3~5μm の線幅を充分に識別することができた。

前記実施例 1~8 および比較例 1~2 における、



上記特性試験の結果を後掲の第1表に示す。本発明の第一の感光性樹脂組成物を使用して形成されたポリイミド膜パターンは、何れも半導体装置における保護膜および層間絶縁膜に好適な解像性を有することが確認された。

#### ②密着性試験-A

(リンケイ酸ガラス膜との密着性評価)

実施例5~8の感光性樹脂組成物の各ワニスを、表面にリンケイ酸ガラス膜(PSG膜)を形成したシリコンウェハー上に、スピンコート法によって塗布した。表面に2mm角のPSG膜を有するシリコンチップを、前記塗膜上に、該PSG膜が前記塗膜と接するように載置し、PSG膜/感光性樹脂組成物層/PSG膜の構成を有する積層体を形成した。次に、この積層体について、90℃で30分間乾燥後、150℃で30分間、250℃で1時間、および350℃で30分間加熱処理を行い、前記シリコンウェハーおよびシリコンチップ間において、膜厚が約5μmに調整されたポリマー膜を形成した。更に、こうして得られた試料を、プレ

ッシャークッカー内で120℃、2atm.の水蒸気中に100時間放置した。上記プレッシャークッカー処理(PCT)された試料、およびプレッシャークッカー未処理試料の夫々について、前記載置された2mm角のシリコンチップの剪断破壊強度を測定した。

#### ③密着性試験-B

(半導体封止用エポキシ樹脂との密着性評価)

実施例5~8の感光性樹脂組成物の各ワニスを、表面にリンケイ酸ガラス膜(PSG膜)を形成したシリコンウェハー上に、スピンコート法によって塗布した。次に、この試料について、90℃で30分間乾燥後、150℃で30分間、250℃で1時間、および350℃で30分間加熱処理を行い、膜厚が約5μmに調整されたポリマー膜を形成した。更に、この表面にポリマー膜を有するシリコンウェハーを10mm×30mmの大きさにダイシングし、各試料上に、低圧トランスファー成形機を使用して、3mm角の封止樹脂を成形した。封止樹脂としては、半導体封止用エポキシ樹脂(KE-300TS:東芝ケミ

カル社製)を使用し、その成形条件(トランスファー成形)は、温度175℃、圧力80kg/cm<sup>2</sup>、3分間で行った。更に、こうして得られた試料を、プレッシャークッカー内で120℃、2.2 atm.の水蒸気中に100時間放置した。上記プレッシャークッカー処理(PCT)された試料、およびプレッシャークッカー未処理試料について、前記載置された2mm角のシリコンチップの剪断破壊強度を測定した。

前記実施例5~8における、上記密着性試験-AおよびBの結果を後掲の第2表に示す。

第2表に示されているように、本発明の第一の感光性樹脂組成物を使用して形成されたポリイミド膜パターンは、何れも半導体装置における保護膜および層間絶縁膜として好適な、無機材料および封止樹脂との密着性を有することが確認された。

#### 合成例3

(ポリアミド・アミド酸樹脂ワニスCの調製)

攪拌棒、温度計、滴下ロートを装備した反応フラスコ内に、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラ

カルボン酸二無水物 10.65g (0.033 モル) と、ピロメリット酸二無水物 7.201g (0.033 モル) と、N-メチル-2-ピロリドン 60g とを仕込み、充分に攪拌しながら 0℃まで冷却した。続いて、この懸濁液中に、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフロロプロパン 43.98g (0.12 モル) と、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフロロプロパン 2.92g (0.006 モル) と、ビス(γ-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン 1.52g (0.006 モル) とをN-メチル-2-ピロリドン 120g に溶解した溶液を、滴下ロートを使用して徐々に滴下した。滴下終了後、反応フラスコ内を 0~10℃に保持しながら 3時間攪拌した。次に、イソフタル酸ジクロリド 13.42g (0.066 モル) をテトラヒドロフラン 30g に溶解した溶液を、滴下ロートを使用して徐々に滴下した。滴下終了後、反応フラスコ内を 10℃に保持しながら 2時間攪拌し、プロピレンオキシド 7.2g (0.132 モル) を供給した。更に、この後 8時間攪拌を続け、本発明の第二の感光性

樹脂組成物の樹脂成分であるポリアミド・アミド酸樹脂を樹脂ワニスの形で得た。該ポリマーの固有粘度は、0.52dl/g (N-メチル-2-ピロリドン中、ポリマー濃度0.5g/dl, 30℃で測定) であった。この樹脂ワニスをポリアミド・アミド酸樹脂ワニスCとする。

#### 合成例4

(ポリアミド・アミド酸樹脂ワニスDの調製)

以下の合成例では、上記合成例3で使用したものと同タイプの反応フラスコを二個使用して(夫々、反応フラスコ1および2とする)、ポリアミド・アミド酸樹脂の合成を行った。

まず、反応フラスコ1に、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフロロプロパン二無水物13.67g (0.03078モル)と、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物21.982g (0.06822モル)と、N-メチル-2-ピロリドン80gとを仕込み、充分に攪拌しながら0℃まで冷却した。続いて、この懸濁液中に、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフロロプロ

パン 25.6537g (0.07003モル)と、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフロロプロパン10.1577g (0.0210モル)と、ビス(γ-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン1.491g (0.006モル)とを、N-メチル-2-ピロリドン50gおよびテトラヒドロフラン40gに溶解した溶液を、滴下ロートを使用して徐々に滴下した。滴下終了後、反応フラスコ1内を5℃に保持しながら2時間攪拌した。

一方、反応フラスコ2に、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフロロプロパン12.821g (0.03497モル)と、テトラヒドロフラン50gとを仕込み、充分に攪拌しながら5℃まで冷却した。続いて、この懸濁液中に、イソフタル酸ジクロリド6.7188g (0.033モル)を、滴下ロートを使用して徐々に滴下した。滴下終了後、反応フラスコ2内を5℃に保持しながら1時間攪拌を続け、次いで、プロピレンオキシド3.8g (0.066モル)を添加して、更に1時間攪拌を続けた。

次に、反応フラスコ2内の反応液を反応フラスコ1内の反応液に注入し、温度5~10℃で8時間攪拌を続け、本発明の第二の感光性樹脂組成物の樹脂成分であるポリアミド・アミド酸樹脂を樹脂ワニスの形で得た。該ポリマーの固有粘度は、0.62dl/gであった(N-メチル-2-ピロリドン中、ポリマー濃度0.5g/dl, 30℃で測定)。この樹脂ワニスをポリアミド・アミド酸樹脂ワニスDとする。

#### 実施例9

前記合成例3で調製したポリアミド・アミド酸樹脂ワニスC 50gに、溶解抑制剤d-1 1.0gを、酸発生剤b-1 2.0gを、感光剤c-1 2.5gを、溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン10gを夫々加え、充分に攪拌した。次いで、該反応溶液を穴径0.5μmのメンブランフィルターで加圧濾過し、本発明の第二の感光性樹脂組成物を調製した。

#### 実施例10~16

後掲の第3表に示す原料組成で、前記実施例9と同様の方法に従って、本発明の第二の感光性

樹脂組成物を調製した。

#### 比較例3

前記合成例3で調製したポリアミド・アミド酸樹脂ワニスC 30gに、溶解抑制剤d-1 0.6gと、酸発生剤b-1 1.0gと、N-メチル-2-ピロリドン8gとを夫々加え、充分に攪拌した。次いで、該反応溶液を穴径0.5μmのメンブランフィルターで加圧濾過し、本発明の第二の感光性樹脂組成物に対する比較例の樹脂組成物を調製した。

#### 比較例4

前記合成例3で調製したポリアミド・アミド酸樹脂ワニスC 30gに、溶解抑制剤d-1 0.6gと、感光剤c-1 1.2gと、N-メチル-2-ピロリドン5gとを夫々加え、充分に攪拌した。次いで、該反応溶液を穴径0.5μmのメンブランフィルターで加圧濾過し、本発明の第二の感光性樹脂組成物に対する比較例の樹脂組成物を調製した。

以上のように調製された本発明の第二の感光性樹脂組成物について、以下④~⑩に記す特性試験を行った。

## ④パターン加工性試験（解像性評価）

実施例9～16の感光性樹脂組成物、および比較例3～4の樹脂組成物を使用して、前記パターン加工性試験①と同様の方法に従ってパターン形成を行った。

この結果、実施例9～16の感光性樹脂組成物については、その非露光部がほとんど現像液によって浸蝕されることなく、良好なパターンを形成していた。これに対し、比較例3～4の樹脂組成物については、その露光部および非露光部の全ての部分が現像液によって溶解した。

更に、実施例9～16の感光性樹脂組成物については、更に前記パターン加工性試験①と同様の方法に従って加熱処理を行った。その結果、何れの実施例においても加熱前に形成されていたパターンの乱れはなく、3～5 $\mu$ mの線幅を十分に識別することができた。

前記実施例9～16および比較例3～4の感光性樹脂組成物における、上記特性試験の結果を後掲の第3表に示す。本発明の第二の感光性樹脂組

成物を使用して形成されたポリイミド膜パターンは、何れも半導体装置における保護膜および層間絶縁膜に好適な解像性を有することが確認された。

## ⑤密着性試験-A

（リンケイ酸ガラス膜との密着性評価）

実施例13～16の感光性樹脂組成物について、前記密着性試験-A②と同様の方法に従って、各感光性樹脂組成物とリンケイ酸ガラス膜との密着性を評価した。

## ⑥密着性試験-B

（半導体封止用エポキシ樹脂との密着性評価）

実施例13～16の感光性樹脂組成物について、前記密着性試験-B③と同様の方法に従って、各感光性樹脂組成物と半導体封止用エポキシ樹脂との密着性を評価した。

前記実施例13～16の感光性樹脂組成物における、上記密着性試験-AおよびBの結果を後掲の第4表に示す。

第4表に示されているように、本発明の第二の感光性樹脂組成物を使用して形成されたポリイミ

ド膜パターンは、何れも半導体装置における保護膜および層間絶縁膜として好適な、無機材料および封止樹脂との密着性を有することが確認された。

## 〔発明の効果〕

以上詳述したように、本発明の感光性樹脂組成物は、半導体装置におけるポリイミド膜パターンの形成工程を簡略化し、また前記膜として好適な解像性、密着性等の性能を提供する上で顕著な効果を奏するものである。

表 第 1

|                   | 実 施 例   |     |     |     |     |    |     |     | 比 較 例 |     |
|-------------------|---------|-----|-----|-----|-----|----|-----|-----|-------|-----|
|                   | 1       | 2   | 3   | 4   | 5   | 6  | 7   | 8   | 1     | 2   |
| ポリイミド樹脂組成物A (g)   | 50      | 50  | 50  | 50  | —   | —  | —   | —   | 30    | 30  |
| ポリイミド樹脂組成物B (g)   | —       | —   | —   | —   | 50  | 50 | 50  | 50  | —     | —   |
| 酸発生率              | b-1 (g) | 2.0 | 3.0 | —   | 2.5 | —  | —   | 2.0 | 1.2   | —   |
|                   | b-2 (g) | —   | —   | 3.0 | 3.0 | —  | 3.0 | 2.0 | —     | —   |
| 臭気率               | c-1 (g) | 2.0 | 3.0 | —   | 2.5 | —  | —   | 2.0 | —     | 1.2 |
|                   | c-2 (g) | —   | —   | 3.0 | 2.0 | —  | 4.0 | 3.0 | —     | —   |
| 溶剤含有率             | d-1 (g) | 1.0 | —   | —   | 1.0 | —  | —   | —   | 0.6   | 0.6 |
|                   | d-2 (g) | —   | —   | —   | 1.0 | —  | 2.0 | —   | —     | —   |
| H-メタル-2-ピロリドン (g) | 10      | 10  | 10  | 10  | 10  | 10 | 10  | 10  | 6     | 6   |
| 加工性               | 良好      | 良好  | 良好  | 良好  | 良好  | 良好 | 良好  | 良好  | 良好    | 良好  |
| ①バターン加工性試験        | 4       | 3   | 3   | 3   | 3   | 4  | 4   | 3   | —     | —   |
| 総厚 (μm)           | 4       | 3   | 3   | 3   | 3   | 4  | 4   | 3   | —     | —   |
| 現像時 全て溶解          | —       | —   | —   | —   | —   | —  | —   | —   | —     | —   |

第 2 表

|   |          | 実 施 例 |     |     |     |
|---|----------|-------|-----|-----|-----|
|   |          | 5     | 6   | 7   | 8   |
| ② 密着性試験 - A<br>( kg / mm <sup>2</sup> ) | PCT 0h   | 2.0   | 2.1 | 2.1 | 2.3 |
|   | PCT 100h | 1.7   | 1.0 | 1.0 | 1.9 |
| ③ 密着性試験 - D<br>( kg / mm <sup>2</sup> ) | PCT 0h   | 4.0   | 3.9 | 4.1 | 4.1 |
|   | PCT 100h | 2.0   | 3.0 | 2.9 | 3.1 |

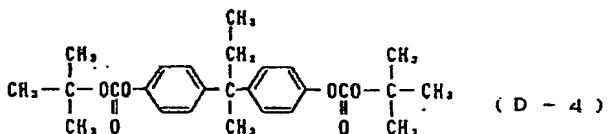
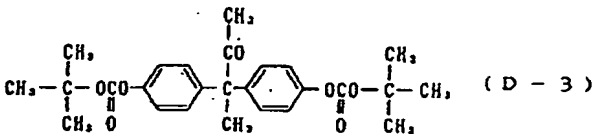
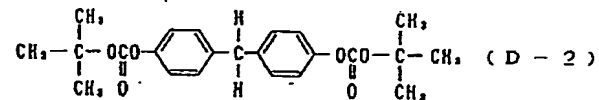
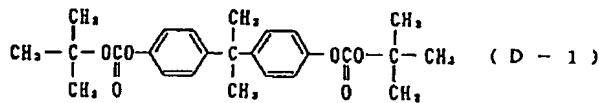
第 3 表

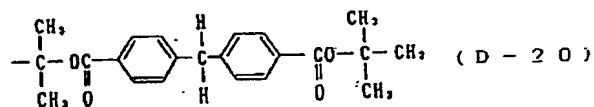
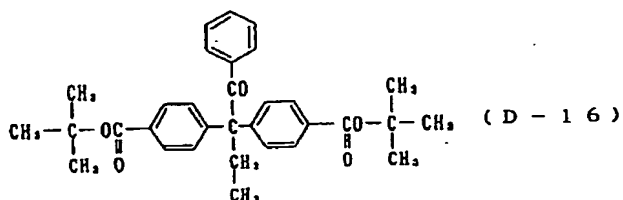
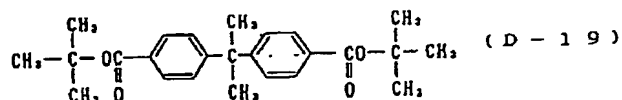
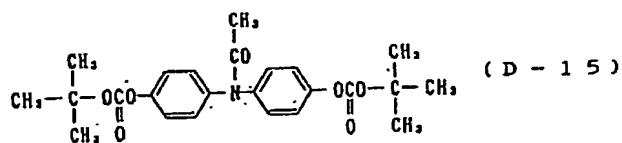
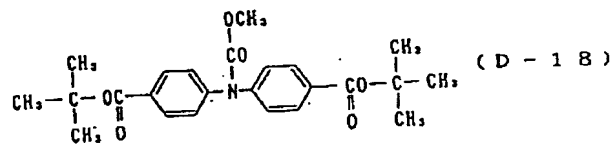
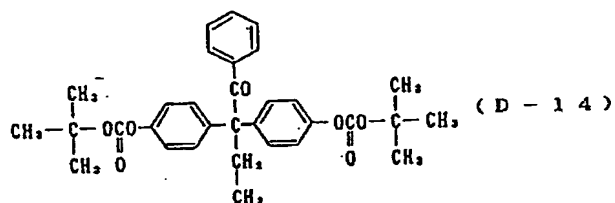
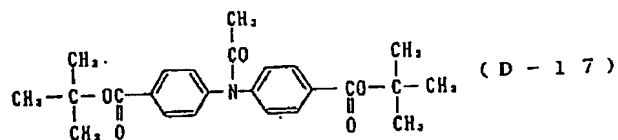
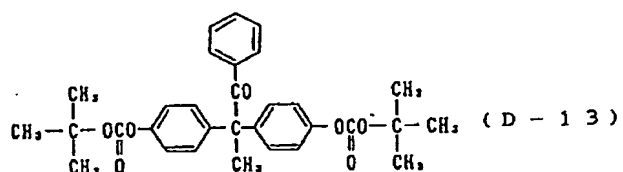
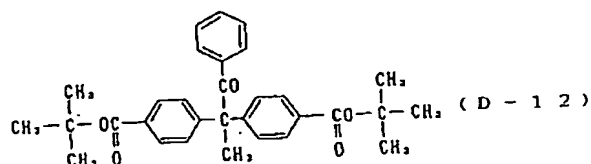
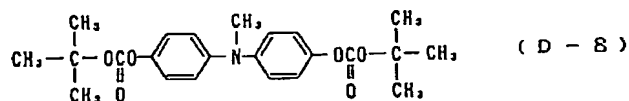
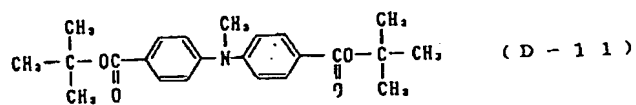
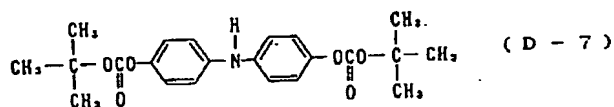
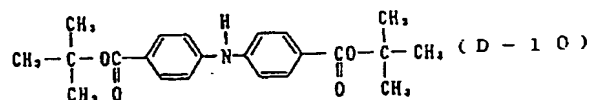
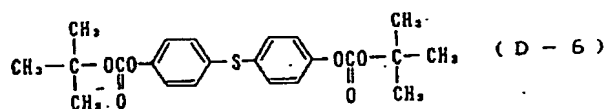
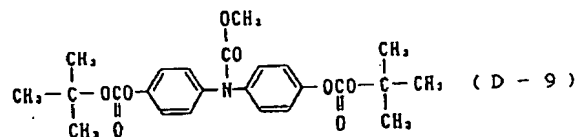
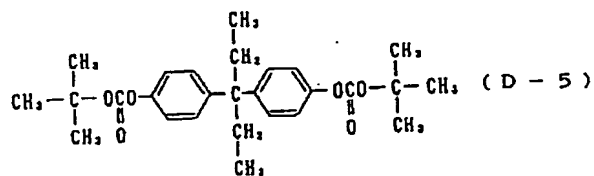
|                   |         | 実 施 例 |     |     |     |     |     |     |     |    |    | 比 較 例 |     |
|-------------------|---------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|----|-------|-----|
|                   |         | 9     | 10  | 11  | 12  | 13  | 14  | 15  | 16  | 17 | 18 | 19    | 20  |
| ポリアミド・アミド樹脂系C (g) | 50      | 50    | 50  | 50  | 50  | 50  | 50  | 50  | 50  | 50 | 50 | 3     | 4   |
|                   | —       | —     | —   | —   | —   | —   | —   | —   | —   | —  | —  | 30    | 30  |
| ポリアミド・アミド樹脂系D (g) | —       | —     | —   | —   | —   | —   | —   | —   | —   | —  | —  | —     | —   |
|                   | —       | —     | —   | —   | —   | —   | —   | —   | —   | —  | —  | —     | —   |
| 樹脂化例              | b-1 (g) | 2.0   | 3.0 | —   | —   | 2.5 | —   | —   | 2.0 | —  | —  | —     | —   |
|                   | b-2 (g) | —     | —   | 3.0 | 3.0 | —   | 3.0 | 2.0 | —   | —  | —  | —     | —   |
| 造粒例               | c-1 (g) | 2.5   | 3.0 | —   | —   | 2.5 | —   | —   | 2.0 | —  | —  | —     | —   |
|                   | c-2 (g) | —     | —   | 3.0 | 2.0 | —   | 4.0 | 3.0 | —   | —  | —  | —     | —   |
| 溶解性例              | d-1 (g) | 1.0   | —   | —   | —   | 1.0 | —   | —   | —   | —  | —  | 0.0   | 0.0 |
|                   | d-2 (g) | —     | —   | —   | 1.0 | —   | 2.0 | —   | —   | —  | —  | —     | —   |
| N-メチル-2-ピロリドン (g) | 10      | 10    | 10  | 10  | 10  | 10  | 10  | 10  | 10  | 10 | 10 | 6     | 5   |
|                   | —       | —     | —   | —   | —   | —   | —   | —   | —   | —  | —  | —     | —   |
| 加工性               | 良好      | 良好    | 良好  | 良好  | 良好  | 良好  | 良好  | 良好  | 良好  | 良好 | 良好 | 良好    | 良好  |
|                   | —       | —     | —   | —   | —   | —   | —   | —   | —   | —  | —  | —     | —   |
| ④ バター加工性試験        | 良好      | 良好    | 良好  | 良好  | 良好  | 良好  | 良好  | 良好  | 良好  | 良好 | 良好 | 良好    | 良好  |
|                   | —       | —     | —   | —   | —   | —   | —   | —   | —   | —  | —  | —     | —   |

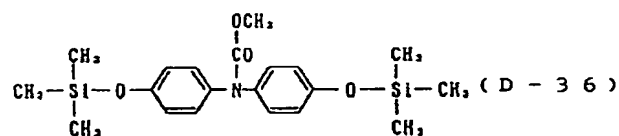
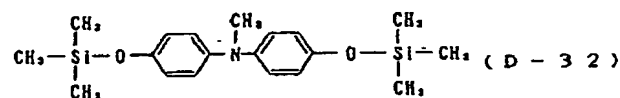
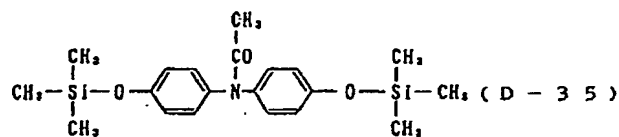
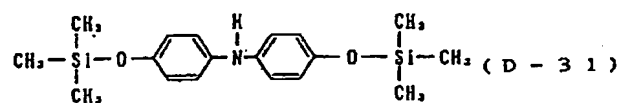
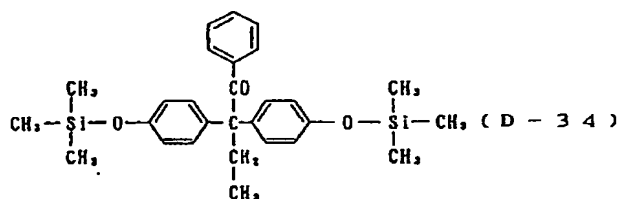
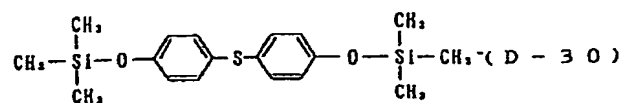
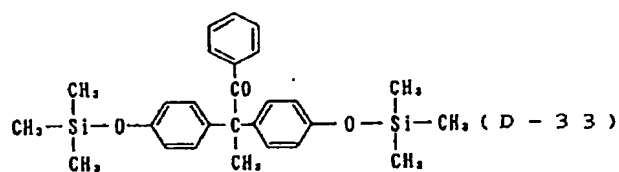
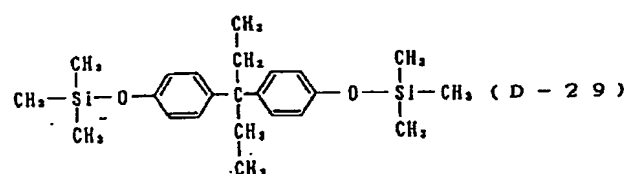
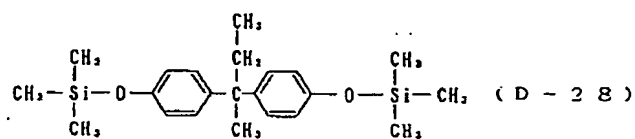
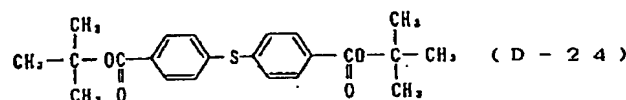
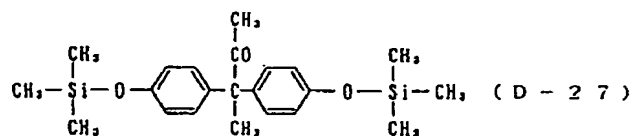
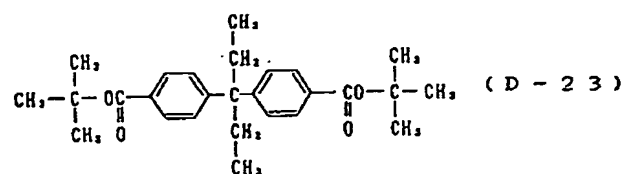
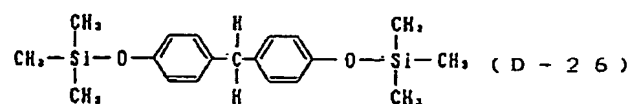
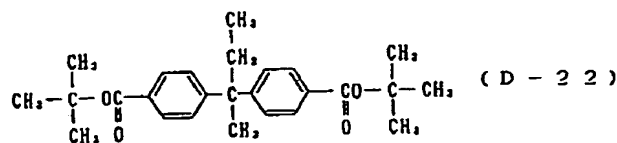
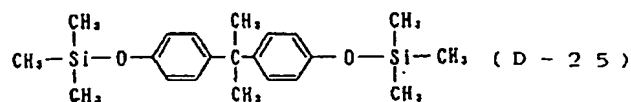
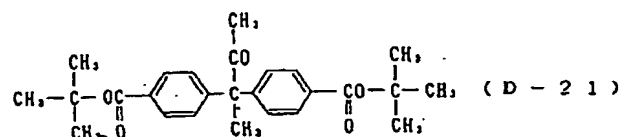
第 4 表

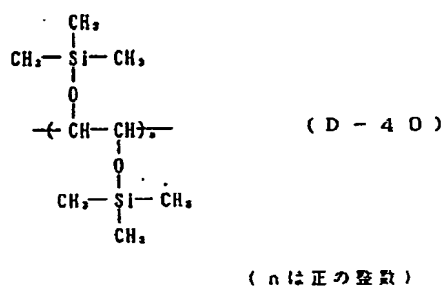
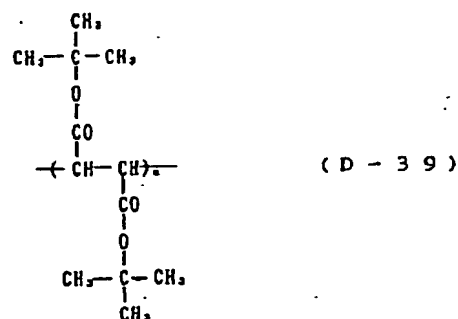
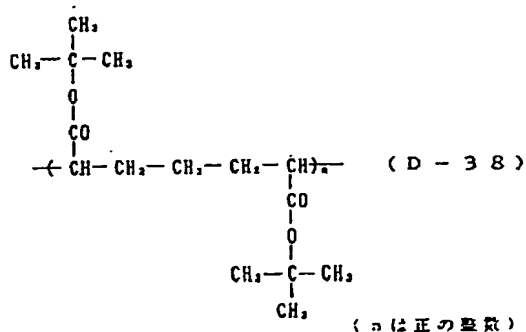
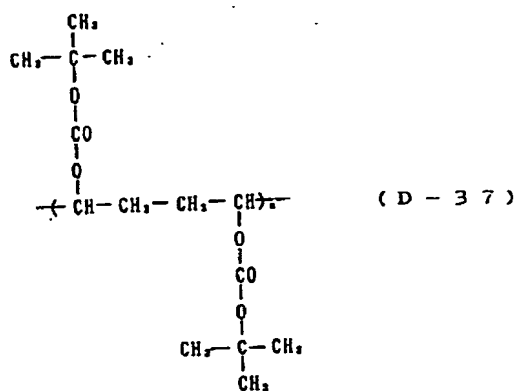
|   |          | 実 施 例 |     |     |     |
|---|----------|-------|-----|-----|-----|
|   |          | 13    | 14  | 15  | 16  |
| ② 密着性試験 - A<br>( kg / mm <sup>2</sup> ) | PCT 0h   | 2.3   | 2.5 | 2.4 | 2.4 |
|   | PCT 100h | 2.0   | 2.3 | 1.9 | 2.1 |
| ③ 密着性試験 - D<br>( kg / mm <sup>2</sup> ) | PCT 0h   | 4.7   | 4.1 | 3.9 | 3.9 |
|   | PCT 100h | 2.9   | 3.0 | 3.0 | 2.9 |

第 A 表







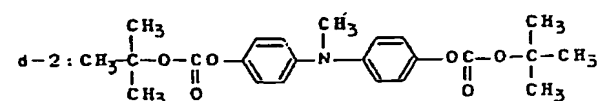
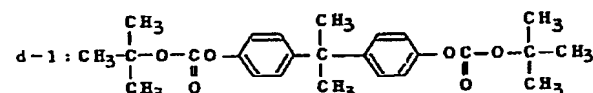
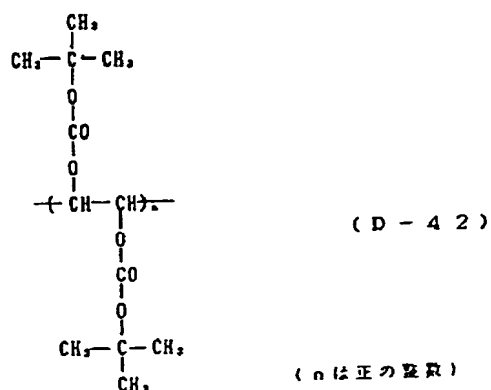
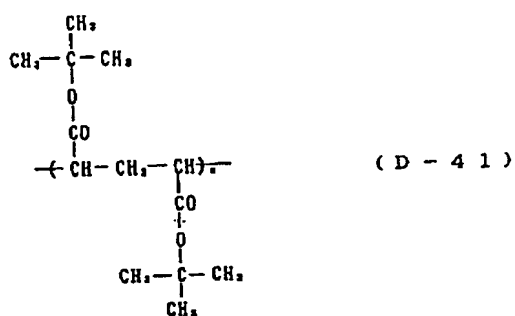
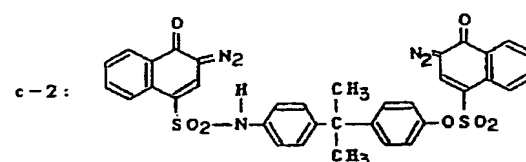


第 B 表

b-1: ジフェニルヨードニウムトリフロロメタンスホネート

b-2: トリフェニルスルホニウムトリフロロスホネート

c-1: ナフトキノンジアドスルホン酸エステル  
(商品名4NT-300, 東洋合成社製)



第1頁の続き

⑤Int. Cl.<sup>5</sup>

G 03 F 7/022  
H 01 L 21/312

識別記号

庁内整理番号

B

7124-2H  
8518-4M